

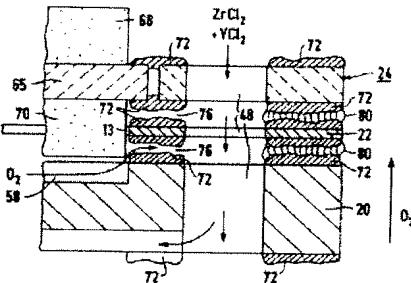
**Sealing gas spaces in a height temperature fuel cell - treating spaces with at least two gases in succession, first containing oxidisable compound, others being acidic**

**Publication number:** DE4236441  
**Publication date:** 1994-05-05  
**Inventor:** PAL UDAY PROF DR (US); LANDES HARALD DR (DE)  
**Applicant:** SIEMENS AG (DE)  
**Classification:**  
 - **international:** C23C16/04; H01M8/02; H01M8/24; C23C16/04;  
 H01M8/02; H01M8/24; (IPC1-7): H01M8/02; H01M8/12  
 - **European:** C23C16/04D; H01M8/02D; H01M8/24B2H  
**Application number:** DE19924236441 19921028  
**Priority number(s):** DE19924236441 19921028

[Report a data error here](#)

**Abstract of DE4236441**

To seal the gas spaces between the elements of a high temperature fuel cell, the spaces are treated at high temperature with at least two different gases, of which the first contains, or yields, a gaseous compound that can be oxidised to a metal ion or acid ion conducting oxide. The second or further gas(es) are acidic. The first gas contains a compound with a metallic part corresponding to one or several of the electrolyte materials, or the electrodes. Typical metallic radicals will be zirconium, nickel, calcium, magnesium or a rare earth metal. The cell is flooded with the first gas, and the second gas flows through from the cathode or anode side. ADVANTAGE Inexpensive sealing method.



⑯ Anmelder:  
Siemens AG, 80333 München, DE

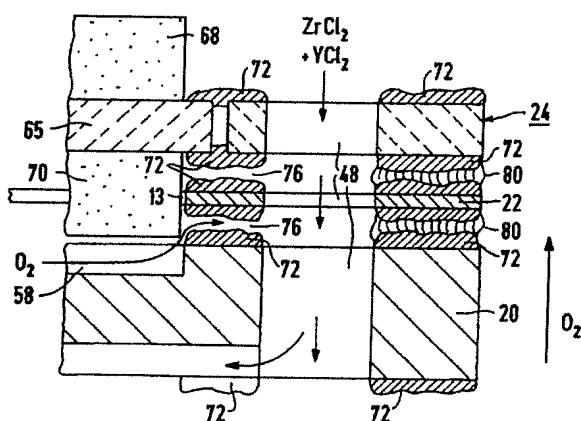
⑯ Erfinder:  
Pal, Uday, Prof. Dr., Needham, Mass., US; Landes,  
Harald, Dr., 8501 Rückersdorf, DE

⑯ Verfahren zum Dichten von Hochtemperatur-Brennstoffzellen und nach dem Verfahren gedichtete Brennstoffzelle

⑯ Beim Zusammenbau von Hochtemperatur-Brennstoffzellen und von Brennstoffzellenstapeln besteht das Problem, daß beim gasdichten Verlöten gelegentlich Leckstellen auftreten. Solche Leckstellen vermindern den Gesamtwirkungsgrad und können infolge des chemischen Kurzschlusses und der damit verbundenen örtlichen Überhitzungen zu weiteren Folgeschäden führen.

Hierzu sieht die Erfindung vor, daß die verschiedenen gegeneinander und nach außen abzudichtenden Gasräume und/oder Gaskanäle bei hoher Temperatur mit je einem von mindestens zwei verschiedenen Gasen beaufschlagt werden, von denen das erste zumindest eine zu einem metallionenleitenden und/oder sauerstoffionenleitenden Oxid aufoxidierbare gasförmige Verbindungen und das zweite sowie gegebenenfalls weitere Gase Sauerstoff enthalten bzw. abgeben können.

Die Erfindung ist bei der Herstellung von Brennstoffzellen anwendbar.



## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Dichten von Undichtigkeiten der zwischen den einzelnen Bauteilen von Hochtemperatur-Brennstoffzellen befindlichen Gasräume und/oder Gaskanäle sowie eine nach diesem Verfahren gedichtete Brennstoffzelle.

Hochtemperatur-Brennstoffzellen — auch Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) genannt — eignen sich infolge der relativ hohen Betriebstemperaturen — sie liegen im Bereich von 800 bis 100°C — dazu, außer Wasserstoffgas und Kohlenmonoxid auch Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Erdgas oder flüssig speicherbares Propan, mit Sauerstoff oder Luftsauerstoff umzusetzen. Wird dem Brennstoff Wasserdampf zugesetzt, so kann bei den hohen Temperaturen jede Rußbildung vermieden werden.

Bei bekannten Hochtemperatur-Brennstoffzellen werden temperaturbedingt feste Elektrolyte eingesetzt. Hierzu ist es bekannt, im wesentlichen aus Zirkonoxid und geringen Zusätzen von Yttriumoxid bestehende dünne Festelektrolytplättchen zwischen den Elektroden einzusetzen. Die Elektroden, das heißt die Anode und die Kathode, liegen auf gegenüberliegenden Seiten am Elektrolyten an bzw. sind auf diesem aufgesintert. Dabei besteht zum Beispiel die Anode aus einem porösen Nickel-Zirkonoxid-Cerinet und die Kathode aus einer oxidischen Verbindung aus Lanthan, Strontium und Mangan. Die Elektroden bedecken die beiden Seiten der Elektrolytplättchen mit Ausnahme eines schmalen Randbereichs. Außen an den beiden Elektroden liegen sogenannte bipolare Platten bzw. Endplatten an, die aus einem gut elektrisch leitenden Material bestehen und Versorgungskanäle, sogenannte Rillenfelder, für die Zuleitung des sauerstoffhaltigen Gases an die Kathode und des Brennstoffes an die Anode sowie der Abführung des Oxidationsproduktes  $H_2O$  aufweisen. Diese meist plattenförmigen Bauelemente kontaktieren die Elektroden und stützen dabei mit den Rändern der Rillen die Elektroden der Elektrolytplättchen ab. Oft sind sie an ihren Rändern mit Durchbrüchen zur Gaszuleitung und Gasableitung versehen. Im Bereich dieser Randzonen der bipolaren Platten sind die Elektrolytplättchen mit einem Rahmen aus einem elektrisch nicht leitenden Material umgeben, der die gleiche Stärke hat wie die Elektrolytplättchen. Dieser Rahmen trägt Durchbrüche, die deckungsgleich mit den Durchbrüchen im Randbereich der bipolaren Platte sind. Zwischen den bipolaren Platten und dem Elektrolytplättchen sind sogenannte Fensterfolien eingesetzt. Diese besitzen fensterförmige Durchbrüche, an deren Rändern die freien — nicht mit Elektroden belegten — Ränder der Festelektrolytplättchen anliegen. Außerdem besitzen die Fensterfolien an ihren Rändern Durchbrüche, die zu den Durchbrüchen der bipolaren Platte deckungsgleich angeordnet sind. Die Fensterfolien bestehen aus dem gleichen Material wie die bipolaren Platten. Sie haben in etwa die Stärke der auf den Elektrolytplättchen aufgesinterten Elektroden und dienen dazu, die Elektrolytplättchen mitsamt den Elektroden und den sie umgebenden Rahmen über die jeweiligen Randbereiche gasdicht miteinander zu verbinden. Zugleich dichten die Fensterfolien über den Rand der Elektrolytplättchen und über den die Elektrolytplättchen umgebenden Rahmen die anoden- und kathodenseitigen Gasräume gegeneinander und zu den Durchbrüchen im Rahmen ab. Der die Elektrolytplättchen umgebende Rahmen, die bipolaren Platten und die Fensterfolien sind bei bekannten Hochtemperatur-Brennstoffzellen unter Zwischenschaltung eines über

der Betriebstemperatur schmelzenden Lotes miteinander gasdicht verlötet.

Die einzelnen Gasräume bzw. Gaskanäle zu beiden Seiten des Elektrolyten müssen sowohl nach außen hin als auch untereinander gasdicht abgedichtet sein. Dies ist unter anderem deshalb erforderlich, damit sich nicht Brennstoff und Sauerstoff vermischen und einen chemischen Kurzschluß bilden, der den Gesamtwirkungsgrad herabsetzt und außerdem wegen der Wasserstoffverbrennung zu örtlichen Überhitzungen führen würde. Die Abdichtung ist darüber hinaus auch erforderlich, um Schäden an den Elektroden zu vermeiden, die sonst in Gegenwart des jeweils anderen Reaktionsgases zerstört werden würden.

Bei bekannten Hochtemperatur-Brennstoffzellen hat es in der Fertigung bisher immer wieder Dichtigkeitsprobleme gegeben. Insbesondere beim Zusammenschalten sehr vieler einzelner Brennstoffzellen zu einem Brennstoffzellenstapel (fuel cell stack) mit sehr vielen einzelnen, in Serie und auch parallel geschalteten Brennstoffzellen ist es äußerst störend, wenn einige wenige Brennstoffzellen des Stapels Undichtigkeiten aufweisen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen Weg zu weisen, wie die Dichtigkeit von Brennstoffzellen mit möglichst wenig Aufwand verbessert werden kann.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Anspruchs 1 und 17 gelöst. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind den Ansprüchen 2 bis 16 und 18 bis 19 zu entnehmen.

Indem die verschiedenen gegeneinander und nach außen abzudichtenden Gasräume und/oder Gaskanäle der Hochtemperatur-Brennstoffzelle bei hoher Temperatur erfindungsgemäß mit je einem von mindestens zwei verschiedenen Gasen beaufschlagt werden, von denen das erste zumindest eine zu einem metallionenleitenden und/oder sauerstoffionenleitenden Oxid aufoxidierbare gasförmige Verbindungen und das zweite sowie gegebenenfalls weitere Gase Sauerstoff enthalten bzw. abgeben können, wird ein Weg gewiesen, wie einzelne undichte oder undicht gewordene Brennstoffzellen oder auch Stapel von Brennstoffzellen ohne vorherige Demontage noch nachträglich gedichtet werden können. Dabei ist es ein besonderer Vorteil, daß die Materialablagerungen, die schließlich zur Abdichtung führen, gerade nur an jenen Stellen erfolgen, an denen sich Undichtigkeiten ergeben haben, über die die beiden Gase miteinander in Kontakt kommen. In den Fällen, in denen ein sauerstoffionenleitendes Oxid gebildet wird, können auch nach dem Schließen der Undichtigkeit durch eine monomolekulare Schicht des Oxids immer noch Sauerstoffionen durch die Schicht durchtreten und auf der gegenüberliegenden Seite der ehemaligen Undichtigkeit weitere Gasreaktionen und damit ein weiteres Anwachsen der Schicht mit abnehmender Geschwindigkeit bewirken. Dies gilt analog für die andere Seite der Undichtigkeit, wenn ein metallionenleitendes Oxid erzeugt wird. Zur Einstellung der gewünschten Reaktivität der eingesetzten Gase können diesen entsprechende Mengen eines Inertgases, wie etwa Stickstoff oder irgendein Edelgas, beigemischt werden.

Eine solche nach dem obigen Verfahren gedichtete Hochtemperatur-Brennstoffzelle weist erfindungsgemäß gerade an den vormals undichten Stellen zwischen den einzelnen Bauteilen Einlagerungen aus metallionenleitenden und/oder sauerstoffionenleitenden Oxiden auf, die diese Undichtigkeiten abgedichtet haben. Diese

Schichten bauen sich infolge des Kontaktes des ersten mit dem zweiten Gas gerade an den Stellen auf, wo infolge von Undichtigkeiten — etwa in Spalten — diese beiden Gase miteinander in Berührung kommen und die gasförmigen Verbindungen der Metalle oxidieren. Diese Einlagerungen versintern mit den Wänden der Undichtigkeiten und können somit auch das Lot zwischen den einzelnen Bauteilen ersetzen.

In Ausgestaltung der Erfindung kann das erste Gas mindestens eine oxidierbare, gasförmige Verbindung eines oder mehrerer der Metalle des Elektrolytmaterials, der bipolaren Platte, der Elektroden der Brennstoffzelle und/oder Zirkon, Nickel, Kalzium, Magnesium oder Seltenes Erdmetall enthalten. Solche Verbindungen erfüllen die Voraussetzungen, daß sie sich in Gegenwart des zweiten sauerstoffhaltigen Gases zersetzen und feste sauerstoffionenleitende und/oder metallionenleitende Metalloxide bilden, die sich niederschlagen, mit dem Untergrund verbinden und die Risse und Spalten auf diese Weise dichten. Durch diese Maßnahme wird auch erreicht, daß sich in den Poren und Kanälen, die für die Undichtigkeit ursächlich sind, Oxide bilden, die hinsichtlich ihres Ausdehnungskoeffizienten und hinsichtlich ihrer chemischen Beständigkeit für die im Brennstoff herrschenden physikalischen Bedingungen mit dem Umgebungsmedium übereinstimmen. Dies ist deshalb so wichtig, weil das in Spalten und Kanälen eingelagerte Material im Falle unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten bei den sehr hohen Temperaturunterschieden, die bei Brennstoffzellen beim Einschalten und Wiederausschalten durchlaufen werden und die von der Zimmertemperatur bis 1000°C reichen, sonst mechanische Spannungen erzeugt werden, die die Undichtigkeiten weiter vergrößern könnten.

In besonders vorteilhafter Weiterbildung der Erfindung kann die Brennstoffzelle von außen mit dem ersten Gas umflutet und kathodenseitig mit dem zweiten oder weiteren Gas durchströmt werden. Auf diese Weise lassen sich alle nach außen führenden Undichtigkeiten Abdichten.

In einer anderen Weiterbildung der Erfindung kann die Brennstoffzelle anodenseitig mit dem ersten Gas und kathodenseitig mit dem zweiten Gas beaufschlagt werden. Auf diese Weise können auch alle Undichtigkeiten zwischen dem betriebsmäßig Sauerstoff und dem betriebsmäßig Brennstoff führenden Gasräumen und/oder Kanälen abgedichtet werden. Dabei ist von Bedeutung, daß das erste Gas anodenseitig und nicht etwa kathodenseitig zugeführt wird. So kann die Anode vor unerwünschter Oxidation bewahrt werden.

Um Schäden an der Anode zu vermeiden, ist es in Ausgestaltung der Erfindung angezeigt, die Brennstoffzelle anodenseitig mit einem Wasserdampf-Wasserstoff-Gasmisch zu beaufschlagen. Wasserdampf wird bei hohen Temperaturen zunehmend in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Bei den herrschenden Verfahrenstemperaturen von ca. 1000°C ist nur ein kleiner Prozentsatz des Wasserdampfs dissociert. Durch die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs wird die Anode trotz der Anwesenheit von etlichen Prozent Sauerstoff davor bewahrt, oxidiert und damit zerstört zu werden, wie das sonst bei der Verwendung von Luft-Sauerstoff der Fall wäre. Zugleich reicht dieser kleine Sauerstoffgasanteil aber aus, die Oxidation der gasförmigen Metallverbindungen des ersten Gases vorzunehmen, zumal es aus dem Wasserdampf stets neu nachgeliefert wird.

Alternativ wäre es auch möglich, dem zweiten oder weiteren Gas in Ausgestaltung der Erfindung Kohlen-

monoxid und/oder Kohlendioxid beizumischen. Auch diese Gase sind in der Lage, bei hohen Verfahrenstemperaturen Sauerstoff abzuspalten, so daß die gasförmige Metallverbindung des ersten Gases oxidiert werden kann, ohne gleichzeitig die Anoden durch Oxidation zu zerstören.

In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung kann die aufoxidierbare gasförmige Metallverbindung eine Halogenverbindung sein. Halogenverbindungen haben die Eigenschaft, daß sie bei der Verfahrenstemperatur in Gegenwart von Sauerstoff zersetzt und in feste Metalloxidverbindungen umgewandelt werden.

Es hat sich als ganz besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn in Weiterbildung der Erfindung der Gasdruck bei Durchführung des Verfahrens auf etwa  $10^{-3}$  bis  $10^{-5}$  bar eingestellt wird. Dies hat zur Folge, daß die freie Weglänge der Gasmoleküle etwa 100 μm beträgt. Hierdurch wird eine bessere Haftung des eingelagerten Materials in die Undichtigkeiten erreicht.

Des weiteren hat es sich als besonders zweckmäßig erwiesen, wenn in Ausgestaltung der Erfindung zeitweise der Gasdruck des ersten Gases höher ist als der des zweiten bzw. weiteren Gases und umgekehrt. Hierdurch können die beiden Gase, insbesondere wenn die Druckdifferenz die Richtung wechselt, besser abwechselnd in die Spalten der Undichtigkeiten gedrückt werden. Dadurch kann die Begegnung dieser Gase im wesentlichen in den Spalten und Schlitten stattfinden.

Weitere Einzelheiten der Erfindung werden anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine Explosionszeichnung eines Brennstoffzellenstapels mit zwei in Serie geschalteten Hochtemperatur-Brennstoffzellen,

Fig. 2 eine schematisierte Darstellung dreier Undichtigkeiten im Bereich der Lötstellen zwischen einer bipolaren Platte, einer Fensterfolie und dem Elektrolyten einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle und

Fig. 3 eine schematisierte Darstellung von zwei Undichtigkeiten im Bereich eines vertikal, durch die Ebenen der bipolaren Platte, Fensterfolie und Elektrolytrahmen verlaufenden Gasverteilungskanals (= manyfolding chanal).

Die in der Fig. 1 gezeigte Explosionszeichnung eines Stabes 1 mit zwei in Serie geschalteten Hochtemperatur-Brennstoffzellen 2, 4 verdeutlicht dessen Aufbau. In diesem Stab 1 Hochtemperatur-Brennstoffzellen erkennt man von unten nach oben gesehen eine untere Deckplatte 6 mit seitlich herausgeführt positiver Kontaktzunge 8, eine Fensterfolie 10 mit vier Fensterdurchbrüchen 12, 13, 14, 15, einen Festelektrolytrahmen 16 mit vier eingelegten Festelektrolytplättchen 64, 65, 66, 67, eine weitere Fensterfolie 18, eine bipolare Platte 20, eine weitere Fensterfolie 22, einen weiteren Festelektrolytrahmen 24 mit eingelegtem Festelektrolytplättchen, eine weitere Fensterfolie 26 und eine obere Deckplatte 28 mit seitlich herausgeführt negativer Kontaktzunge 30. Außerdem trägt die obere Deckplatte 28 sechzehn Anschlußstutzen 31 bis 38 und 40 bis 47 für die Zuführung und Abführung von brennstoff- und sauerstoffhaltigem Gas. Mit Ausnahme der beiden Deckplatten 6, 28 besitzen sämtliche Fensterfolien 10, 18, 22, 26 Festelektrolytrahmen 16, 24 und die bipolare Platte 18 im Randbereich längliche Durchbrüche 48 bis 55, die im Zusammengebauten Stab 1 zueinander fließen und zusammen in Richtung der Normalen zur Plattenebene, das heißt vertikal durch den Stab 1, gehende Gaskanäle — auch "manyfolding chanal" genannt — bilden, in die die Anschlußstutzen 31 bis 38, 40 bis 47 der oberen Deck-

platte 28 münden.

Die bipolare Platte 20 in der Mitte des Stapsels, die zwischen den beiden Brennstoffzellen 2, 4 des Stapsels angeordnet ist, besitzt im Ausführungsbeispiel auf ihrer oberen Seite zwei Rillenfelder 56, 58, die je einen der beiden vorderen Durchbrüche 54, 55 mit einem gegenüberliegenden hinteren Durchbruch 52, 53 im Randbereich der bipolaren Platte 20 verbindet. Auf der Unterseite ist die bipolare Platte 20 ähnlich aufgebaut, nur daß die beiden Rillenfelder um 90° gegenüber der Oberseite verdreht sind und die Durchbrüche 48, 49 auf der rechten Seite mit jenen Durchbrüchen 50, 51 auf der linken Seite der bipolaren Platte verbinden. Auch die obere und die untere Deckplatte 6, 28 sind auf der Seite der Fensterfolie 10, 26 mit zwei solchen Rillenfeldern 57, 59 (nur zwei sichtbar) versehen, die genauso ausgerichtet sind wie die Rillenfelder auf der gleichen unteren oder oberen Seite der bipolaren Platte 20. Die Fensterdurchbrüche 12 bis 15 in den Fensterfolien 10, 18, 22, 26 sind über den einzelnen Rillenfeldern der bipolaren Platte 20 angeordnet. Die Fensterfolien, die bipolare Platte und die beiden Deckplatten 6, 28 bestehen aus der gleichen elektrisch gut leitenden Metalllegierung, die außerdem auch einen an den Festelektrolyten angepaßten Ausdehnungskoeffizienten besitzt. Dies sind üblicherweise Legierungen eines oder mehrerer der Elemente Chrom, Eisen und/oder Nickel. Anstelle der Metalllegierung wären auch elektrisch gut leitende und gasdicht sinterbare Keramiken, wie zum Beispiel Lanthanbichromat, verwendbar.

Die Festelektrolytrahmen 16, 24 bestehen im Ausführungsbeispiel aus Zirkonoxid. In ihnen sind gegenüber den vier Fensterdurchbrüchen 12, 13, 14, 15 der Fensterfolien jeweils vier rechteckige Festelektrolytplättchen 64, 65, 66, 67 aus Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid eingesetzt. Letztere sind im Ausführungsbeispiel auf ihrer Oberseite mit Ausnahme eines schmalen umlaufenden Randbereichs mit einer Lanthan-Strontrium-Manganoxid-Verbindung als Kathodenmaterial 68 und auf ihrer Unterseite entsprechend mit einem Nickel-Zirkonoxid-Cermet als Anodenmaterial 70 beschichtet. Mit ihren Randbereichen liegen die Festelektrolytplättchen beidseitig auf den Fensterrändern der Fensterfolien auf, wobei das Elektrodenmaterial die durch die Fensteröffnungen der Fensterfolien definierten Volumina ausfüllt. Der Flügelpalt zwischen dem freien Rand der Festelektrolytplättchen und der jeweils anliegenden Fensterfolie ist im Ausführungsbeispiel durch ein auch noch bei Betriebstemperatur, das heißt bei über 1100°C, starres Lot 72 verschlossen. Beim Zusammenbau dieser einzelnen Bausteine 6, 10, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28 zu einem Brennstoffzellenstapel 1 werden die einzelnen plattenförmigen Bauteile in dem die Durchbrüche umschließenden Randbereich mittels dieses Lotes 72 gasdicht miteinander verlötet.

Beim Betrieb einer solchen Brennstoffzelle 2, 4 werden auf der einen Stirnseite der bipolaren Platte 20 – im Ausführungsbeispiel der Fig. 1 ist das die hintere Stirnseite des Stapsels 1 – sauerstoffhaltiges Gas, etwa Luft, durch die Anschlußstutzen 40 bis 43 und die darunter fluchtend angeordneten Durchbrüche 52, 53 in den einzelnen plattenförmigen Bauelementen 10, 16, 18, 20, 22, 24, 26 eingeführt und auf der gegenüberliegenden vorderen Seite durch die Durchbrüche 54, 55 und Anschlußstutzen 45 bis 47 wieder abgeführt. Zugleich wird auf der – im Ausführungsbeispiel der Fig. 1 rechten Stirnseite des Stapsels 1 – Brennstoff, im wesentlichen wasserstoffhaltiges Gas, durch die Anschlußstutzen 31

bis 34 und die darunterliegenden Durchbrüche 48, 49 eingeführt und auf der dazu gegenüberliegenden linken Stirnseite dieses wasserstoffhaltige Gas sowie das Oxidationsprodukt Wasserdampf durch die Durchbrüche 50, 51 und die Anschlußstutzen 35 bis 38 wieder abgeführt. Dabei strömt das sauerstoffhaltige Gas längs der Rillenfelder 57, 59 an der Unterseite der Deckplatte 28 und der Unterseite der bipolaren Platte längs der mit Kathodenmaterial 68 beschichteten Seite der Elektrolytplättchen 64, 65, 66, 67 entlang und strömt das wasserstoffhaltige Gas längs der Oberseite der unteren Deckplatte 6 und der Rillenfelder 56, 58 an der Oberseite der bipolaren Platte 20 und an den mit Anodenmaterial 70 beschichteten Seiten der Elektrolytplättchen 64, 65, 66, 67 entlang. Die sich bildende elektromotorische Kraft der beiden in Serie geschalteten Brennstoffzellen kann dann an den Kontaktzungen 8, 30 der beiden Deckplatten 6, 28 abgegriffen werden.

Die Fig. 2 zeigt einen stark vergrößerten Ausschnitt des Randbereichs der bipolaren Platte 20 und der beiden unmittelbar anliegenden Fensterfolien 18, 22 und einer an der einen Fensterfolie 22 anliegenden Festelektrolytplatte 24. In der stark schematisierten Zeichnung erkennt man im Bereich der Fügestellen zwischen den plattenförmigen Bauelementen aufgeschnittene, schematisierte Spalten, die Leckstellen 74 im Bereich des Lotes 72 darstellen sollen. Zur Dichtung dieser Leckstellen ist die Brennstoffzelle 2 in einem – hier nicht weiter dargestellten – evakuierbaren Gefäß gestellt. Der Druck in diesem evakuierbaren Gefäß als auch im Inneren der Brennstoffzelle ist bei der Durchführung des Verfahrens aus vorzugsweise 10<sup>-4</sup> bar abgesenkt. Zugleich wird in den brennstoffführenden Gaskanälen und Gasräumen der Brennstoffzelle außer Wasserstoff auch Wasserdampf zugemischt werden. Die Gaszusammensetzung in den ohnedies sauerstoffführenden Gaskanälen braucht an sich nicht geändert zu werden. In das evakuierte Gefäß wird ein Gas eingeleitet, das eine zu einem metallionenleitenden und/oder sauerstoffionenleitenden Oxid aufoxidierbare gasförmige Verbindung vorzugsweise eines oder mehrerer der Metalle des Elektrolytmaterials, der bipolaren Platte 20 der Elektroden enthält. Im Ausführungsbeispiel wird ein Gasgemisch von Zirkonchlorid und Yttriumchlorid verwendet. Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu steuern, werden aber alle genannten Gase mit Inertgas – im vorliegenden Fall Stickstoff – verdünnt. Die Temperatur der Brennstoffzelle 2, 4 wird sodann auf Betriebstemperatur ca. 900 bis 1100°C erhöht. Bei dieser Temperatur dissociert der Wasserdampf zu einem kleinen Teil, so daß immer auch Sauerstoff vorhanden ist. Dieser Sauerstoffanteil, der über den Wasserdampf stets nachgeliefert wird, genügt wegen der größeren Affinität zum Zirkon für die Oxidation des Zirkonchlorids.

Soweit der Druck innerhalb und außerhalb der Brennstoffzelle 2 gleich ist, diffundieren nun die Gase vom Inneren der Brennstoffzelle durch die Leckstellen 74 des Lotes 72 nach außen und diffundiert das außerhalb der Brennstoffzelle befindliche Gas durch eben diese Leckstellen nach innen. Die beiden Gase treffen dabei in den Leckstellen aufeinander. Bei der Temperatur von ca. 1000°C reagiert der Sauerstoff, der von innen nach außen strömt mit den gasförmigen Verbindungen der Metalle, die von außerhalb der Brennstoffzelle zuströmen – im Ausführungsbeispiel mit Zirkonchlorid und Yttriumchlorid – und bilden die entsprechenden Metalloxide – im vorliegenden Fall Zirkonoxid und Yttriumoxid, welche in den Leckstellen an den Oberflä-

chen aufwachsen.

Durch den abgesenkten Gasdruck wird die mittlere freie Weglänge der Gasatome soweit erhöht, daß die Reaktion hauptsächlich im Bereich der Oberflächen der Fügespalte bzw. der Undichtigkeiten stattfindet. Auf diese Weise wird eine gute Haftfestigkeit des Metall-oxidauftrags auf den inneren Oberflächen der Undichtigkeiten erreicht.

Die Abscheidung der schließlich dichtenden Metalloxide in den Fügespalten wird im Ausführungsbeispiel dadurch weiter beschleunigt, daß eine nach Betrag und Richtung zeitweise wechselnde Druckdifferenz zwischen den beiden Gasräumen eingestellt wird. Dies geschieht im Ausführungsbeispiel dadurch, daß der Gasdruck im Außenraum und Innenraum abwechselnd stufenweise erhöht wird. Diese Schwankungen können durch zeitweiliges abwechselndes Androsseln bzw. Verringern der Saugleistung der Vakuumpumpe für die beiden Gasräume bei gleichzeitiger unveränderter Gaszuführung erzielt werden. Dabei ist die Frequenz dieser Druckschwankungen zweckmäßigerweise so kurz zu bemessen, daß die Zeit nicht ausreicht, daß nennenswerte Mengen der Gase durch die Leckstellen bis auf die gegenüberliegende Seite derselben hindurchströmen. Hierfür kann man unter anderem je nach Leckquerschnitt und Druckdifferenz Zeiten bis 1 und 100 Sekunden ansetzen. Somit ergeben sich Druckschwankungsfrequenzen in der Größenordnung von 1 bis 0,01 Hz.

Sobald alle Leckstellen, die vom Inneren der Brennstoffzelle nach außen führen, geschlossen sind, klingt der Stoffumsatz und damit die Abscheidungsrate des ionenleitenden Metalloxids allmählich ab. Sie ist bei bereits geschlossenem Leck nur noch durch die mit Wachsen der Schichtdicke des abgelagerten Metalloxids abnehmende Ionenleitung der Schicht bestimmt. Daher kann die Behandlungsdauer ohne weitere Nachteile reichlich lang bemessen werden. Leckstellen, die zwischen Gaskanälen im Innern der Brennstoffzelle vorhanden sein können, werden dadurch jedoch nicht geschlossen. Wie dies zu geschehen hat, wird anhand der Fig. 3 gezeigt.

Die Fig. 3 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt zwischen einem vertikal — das heißt in Richtung der Normale der plattenförmigen Bauelemente des Stapels 1 — durch die Durchbrüche 53 gehenden Gaskanal, der betriebsmäßig sauerstoffhaltiges Gas durch den Brennstoffzellenstapel durchleiten soll, und einen im wesentlichen aus dem Rillenfeld 58 bestehenden Gasraum 78 im Inneren der Brennstoffzelle 2, der betriebsgemäß wasserstoffhaltiges Gas führt. In der Fig. 3 sind zwischen der Fensterfolie 22 und der auf der einen Seite anliegenden bipolaren Platte sowie auf der anderen Seite anliegenden Festelektrolytplatte 24 im Bereich des Lotes 72 Leckstellen 76 zwischen dem durch den Durchbruch 53 führenden Gaskanal und den inneren Gasraum 78 der Brennstoffzelle 2 eingezeichnet.

Um diese Leckstellen zu dichten, wird die Brennstoffzelle in einem evakuierbaren und heizbaren Rezipienten gestellt und wird durch die Gaskanäle, die sonst betriebsgemäß wasserstoffhaltiges Gas führen, im Ausführungsbeispiel ein zirkonchlorid- und yttriumchloridhaltiges Gas, geleitet. Nunmehr werden die übrigen Gaskanäle und/oder Gasräume mit einem sauerstoffhaltigen Gas, etwa Luft, gefüllt und wird der Rezipient und die Gaskanäle und Gasräume auf ca.  $10^{-4}$  bar evakuiert und auf Betriebstemperatur ca.  $1000^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt. Nunmehr treffen sich die sauerstoffhaltigen Gase aus dem Gas Kanal 53 und das zirkonchlorid- und yttriumchloridhaltige Gas aus dem Gasraum 78 in den Leckstellen 76

zwischen diesen beiden Gasräumen und dichten diese Leckstellen in der gleichen Weise ab, wie das anhand der Fig. 2 erläutert wurde. Das gleiche passiert in den in der Fig. 3 nicht mehr gezeigten Leckstellen zwischen den betriebsgemäß sauerstoffhaltiges Gas führenden Gasräumen und Brennstoff führenden benachbarten Gaskanälen. Auch hier ist es hilfreich, wenn die Drücke der beiden Gase zeitweise relativ zueinander abwechselnd erhöht und abgesenkt werden.

Es ist ein großer Vorteil des beschriebenen Verfahrens, daß sich damit ohne Demontage von Brennstoffzellen feinste Spalten, Poren, Lecks oder sonstige Undichtigkeiten 74, 76 zwischen den einzelnen Bauelementen der Brennstoffzelle sowohl solche, die nach außen führen, also auch solche, die im Inneren der Brennstoffzelle zwischen verschiedenen Gasräumen bestehen, schließen lassen. Da ein Stoffumsatz nur im Bereich der Leckstellen stattfindet, können fertig montierte Brennstoffzellen sogar vorsorglich, das heißt auf den bloßen Verdacht hin, einer solchen Behandlung unterworfen werden. Dabei ist es keineswegs erforderlich, daß sich diese Undichtigkeiten im Bereich des Lotes befinden. Vielmehr kann so auch eine nicht vorgelötete Brennstoffzelle, bei der die einzelnen Bauelemente im losen mechanischen Kontakt aufeinander liegen oder aufeinandergepreßt sind, auf diesem Wege gedichtet werden. Dabei wird eine mechanisch stabile, gasdichte Führung der einzelnen Komponenten erreicht.

Bei nennenswerten Undichtigkeiten und insbesondere wenn nicht verlötzte Brennstoffzellen gasdicht gefügt werden sollen, empfiehlt es sich, die Anodenseite vor dem eigentlichen Dichtungsverfahren mit einem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch und die Kathodenseite mit einem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch zu spülen, damit, solange die Zelle noch nicht dicht ist, Knallgasreaktionen zu keinen örtlichen Überhitzungen führen können. Sodann kann der Druck abgesenkt und die Temperatur allmählich auf die Verfahrenstemperatur erhöht werden. Die Verfahrensdauer zur Dichtung der Lecks wird größenordnungsmäßig mit einer Stunde angesetzt, wobei längere Verfahrensdauern unschädlich sind. Nach Abschluß des Verfahrens und Abkühlen der nunmehr gedichteten Brennstoffzelle ist dafür zu sorgen, daß anodenseitig kein Sauerstoff und kathodenseitig kein Brennstoff eingeleitet wird.

Zum Aufheizen der Brennstoffzellen eignet sich insbesondere eine Wirbelstromheizung.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Dichten von Undichtigkeiten der zwischen den einzelnen Bauteilen von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (2, 4) befindlichen Gasräume und/oder Gas Kanäle, dadurch gekennzeichnet, daß diese verschiedenen gegeneinander und nach außen abzudichtenden Gasräume (78) und/oder Gas Kanäle (48 bis 51) bei hoher Temperatur mit je einem von mindestens zwei verschiedenen Gasen beaufschlagt werden, von denen das erste zumindest eine zu einem metallionenleitenden und/oder sauerstoffionenleitenden Oxid aufoxidierbare gasförmige Verbindung und das zweite sowie gegebenenfalls weitere Gase Sauerstoff enthalten bzw. abgeben können.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Gas mindestens eine oxidierbare Verbindung eines oder mehrerer der Metalle des Elektrolytmaterials der bipolaren Platte

(18), der Elektroden (68, 70), der Brennstoffzelle und/oder Zirkon, Nickel, Kalzium, Magnesium oder Seltenes Erdmetall enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffzelle (2, 4) von außen mit dem ersten Gas umflutet und kathodenseitig mit dem zweiten oder anodenseitig mit dem weiteren Gas durchströmt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffzelle (2, 10) anodenseitig mit dem ersten Gas und kathodenseitig mit dem zweiten Gas beaufschlagt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffzelle (2, 4) anodenseitig mit einem Wasserdampf-Wasserstoff-Gasgemisch beaufschlagt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffzelle (2, 4) anodenseitig mit CO- und/oder CO<sub>2</sub>-haltigem Gas beaufschlagt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die aufoxidierbare gasförmige Verbindung eine Halogenverbindung ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Gas ein Chlorid enthält.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrenstemperatur 1300°C nicht überschreitet.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrenstemperatur bei ca. 1000°C liegt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gasdruck von etwa 10<sup>-3</sup> bis 10<sup>-5</sup> bar eingestellt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zeitweise der Gasdruck des ersten Gases höher ist als der des zweiten bzw. weiteren Gases und umgekehrt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Polarität der jeweiligen Druckdifferenz zwischen den beiden Gasen 1 bis 10<sup>3</sup> Sekunden lang anhält.

14. Verfahren nach Anspruch 11, 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck der beiden Gase abwechselnd stufenweise erhöht wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die noch nicht gedichtete Brennstoffzelle (2, 4) zunächst kathodenseitig mit einem Sauerstoff-Stickstoffgemisch und anodenseitig mit einem Wasserstoff-Stickstoffgemisch gespült und dabei ca. eine Stunde lang vorgeheizt wird und erst danach der Druck auf Verfahrensdruck abgesenkt und die Temperatur ganz auf Verfahrenstemperatur erhöht und zugleich die Verfahrensgase eingeleitet werden.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffzelle über eine Wirbelstromheizung aufgeheizt wird.

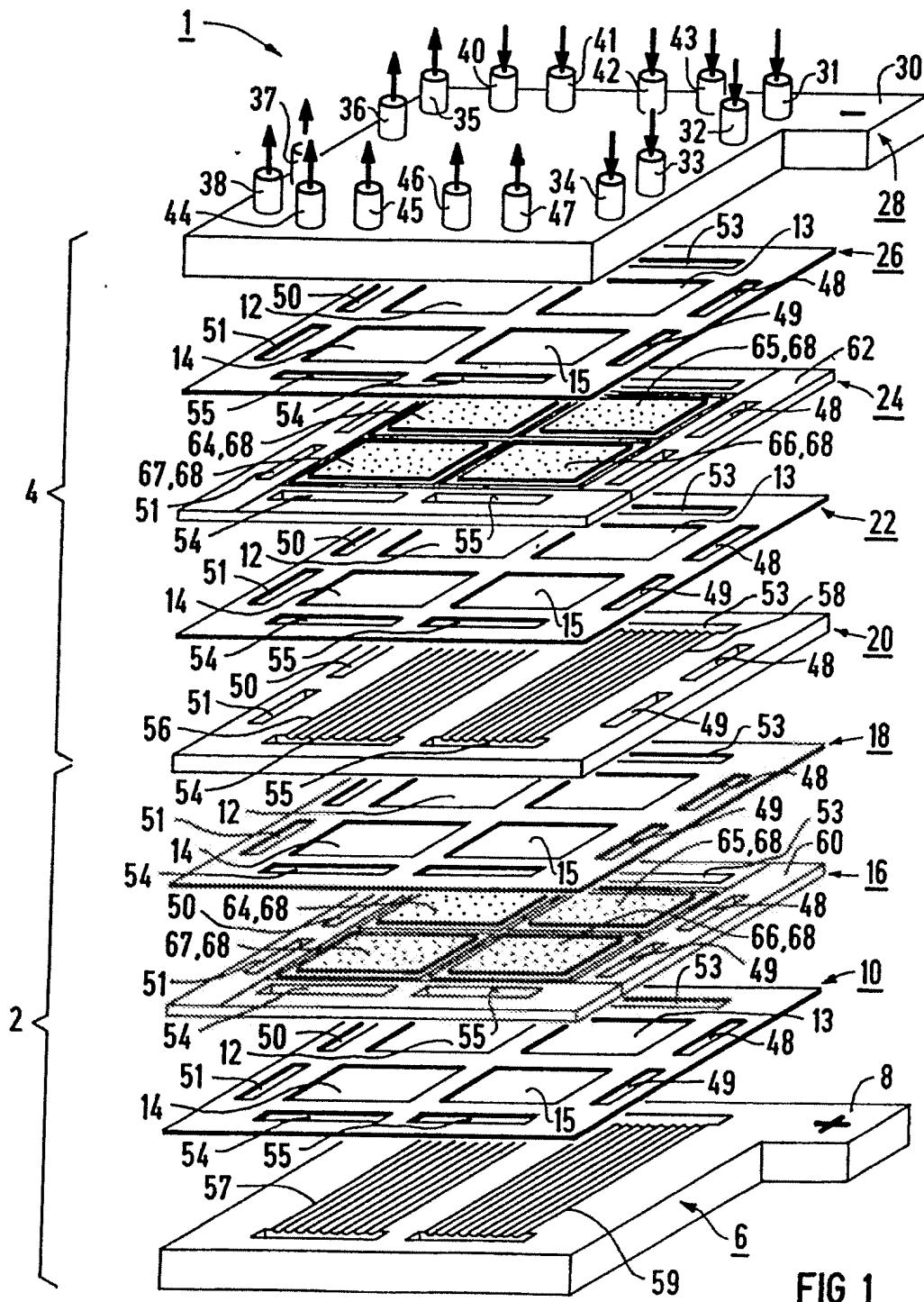
17. Hochtemperatur-Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich der vormals undichten Stellen (74, 76) zwischen den einzelnen Bauteilen (6, 10, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28) Einlagerungen (80) aus metallionenleitenden und/oder sauerstoffionenleitenden Oxiden vorhanden sind.

18. Hochtemperatur-Brennstoffzelle nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Einla-

gerungen (80) aus Oxiden wenigstens eines der Metalle des Elektrolytmaterials, der bipolaren Platte, der Elektroden, von Zirkon, Yttrium, Cer, Hafnium, Yterbium, Seltenes Erdmetall bestehen.

19. Hochtemperatur-Brennstoffzelle nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß an der Innen- und/oder Außenseite von vormals undichten Stellen Auftragsschichten aus metallionenleitenden und/oder sauerstoffionenleitenden Oxiden vorhanden sind.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen



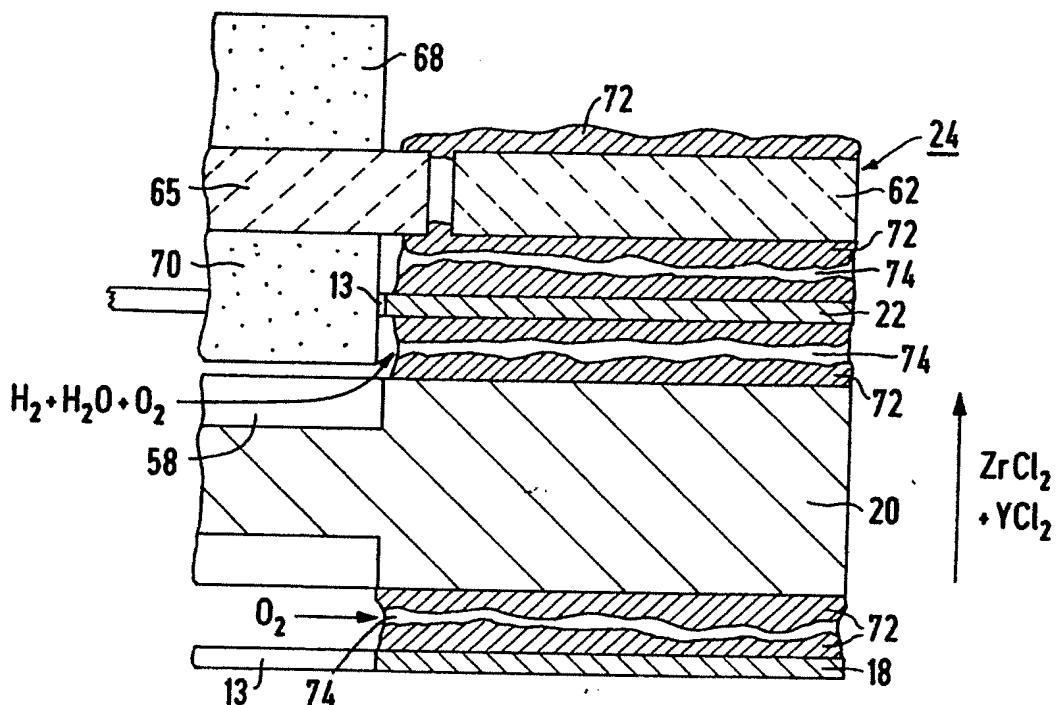


FIG 2

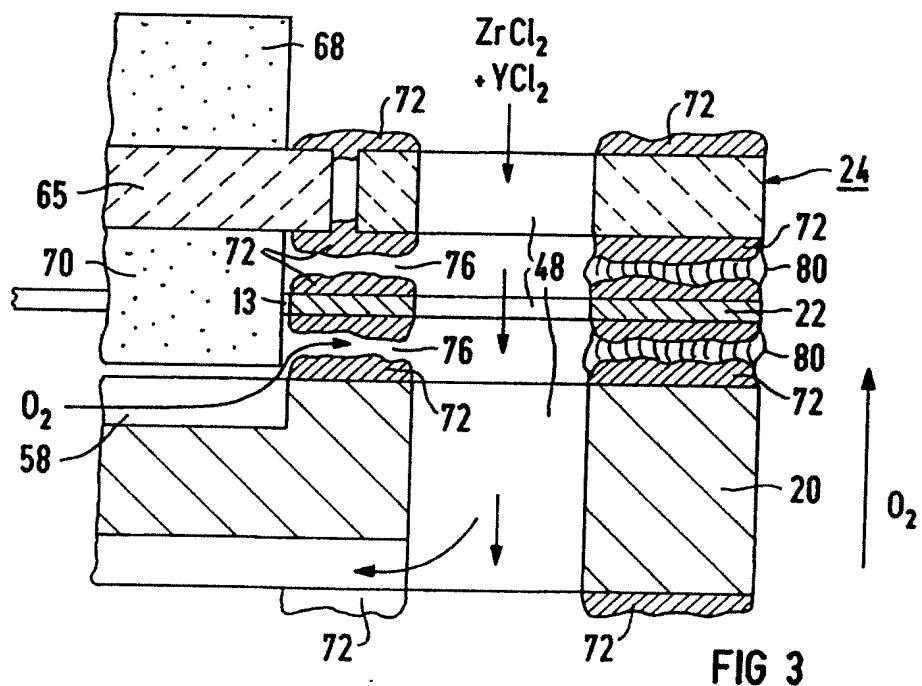


FIG 3